

FOR 10/519, 250

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 novembre 2001 (01.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/81508 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

**C10G 65/12**

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/01221

(22) Date de dépôt international : 20 avril 2001 (20.04.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/05214

21 avril 2000 (21.04.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BENAZZI, Eric** [FR/FR]; 44, rue Le Val Sablons, F-78400 Chantou (FR). **MARION, Pierre** [FR/FR]; 15, rue Louis Barthou, F-92160 Antony (FR). **BILLON, Alain** [FR/FR];

24, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le Vésinet (FR). **GUERET, Christophe** [FR/FR]; 43, Grand rue de la Plaine, F-69560 St Romain en Gal (FR). **HIPEAUX, Jean-Claude** [FR/FR]; 22, rue de la Fraternité, F-92700 Colombes (FR). **GOUZARD, Jean-Paul** [FR/FR]; 11 ter, rue Edeline, F-92500 Rueil Malmaison (FR).

(74) Mandataire : **ANDREEFF, François**; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : JP, KR, US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: FLEXIBLE METHOD FOR PRODUCING OIL BASES WITH A ZSM-48 ZEOLITE

(54) Titre : PROCÉDE FLEXIBLE DE PRODUCTION DE BASES HUILES AVEC UNE ZEOLITHE ZSM-48

(57) Abstract: The invention concerns an improved method for making very high quality oil bases optionally with simultaneous production of high quality middle distillates, comprising hydrotreating, hydrocracking preferably on Y or beta zeolite, topping steps. The effluent is subjected to catalytic dewaxing on ZSM-48 zeolite. The method then comprises steps of hydrofinishing to hydrogenate the aromatics, preferably on a catalyst comprising at least a noble metal of group VIII, chlorine and fluorine and steps of vacuum topping. The properties of the oils and middle distillates are enhanced (flow point, viscosity index, aromatic content) resulting even in production of medicinal oils.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base de très haute qualité avec éventuellement production simultanée de distillats moyens de haute qualité, comportant les étapes d'hydrotraitement, hydrocraquage de préférence, sur zéolithe Y ou bêta, distillation atmosphérique. L'effluent est soumis à un déparaffinage catalytique sur zéolithe ZSM-48. Le procédé comporte ensuite les étapes d'hydrofinition pour hydrogéner les aromatiques, de préférence sur un catalyseur comprenant au moins un métal noble du groupe VIII, du chlore et du fluor, et les étapes de distillation atmosphérique et sous vide. Les qualités des huiles et des distillats moyens sont améliorées (point d'écoulement, indice de viscosité, teneur en aromatiques) allant même jusqu'à l'obtention d'huiles médicinales.

WO 01/81508 A1

## PROCÉDÉ FLEXIBLE DE PRODUCTION DE BASES HUILES AVEC UNE ZEOLITHE ZSM-48.

La présente invention concerne un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base de très haute qualité c'est à dire possédant un haut indice de viscosité (VI), une faible teneur en aromatiques, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de coupes pétrolières ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C, avec éventuellement simultanément la production de distillats moyens (gasoils, kérosène notamment) de très haute qualité, c'est-à-dire possédant une faible teneur en aromatiques et un faible point d'écoulement. Le procédé selon l'invention utilise en déparaffinage catalytique un catalyseur à base de ZSM-48.

### Art antérieur

Les lubrifiants de haute qualité sont d'une importance primordiale pour le bon fonctionnement des machines modernes, des automobiles, et des camions.

Ces lubrifiants sont le plus souvent obtenus par une succession d'étapes de raffinage permettant l'amélioration des propriétés d'une coupe pétrolière. En particulier un traitement des fractions pétrolières lourdes à fortes teneurs en paraffines linéaires ou peu ramifiées est nécessaire afin d'obtenir des huiles de base de bonne qualité et ce avec les meilleurs rendements possibles, par une opération qui vise à éliminer les paraffines linéaires ou très peu branchées, des charges qui seront ensuite utilisées en tant que huiles de base.

En effet, les paraffines de haut poids moléculaire qui sont linéaires ou très faiblement branchées et qui sont présentes dans les huiles conduisent à des points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basse température. Afin de diminuer les valeurs des points d'écoulement, ces paraffines linéaires pas ou très peu branchées doivent être entièrement ou partiellement éliminées.

Cette opération peut s'effectuer par extraction par des solvants tels que des mélanges toluène/méthyl-éthyl cétone ou méthyl-isobutyl cétone, on parle alors de déparaffinage à la méthyl éthyl-cétone (MEK) ou à la méthyl-isobutyl cétone (MIBK). Cependant, ces techniques sont coûteuses, pas toujours aisées à mettre en œuvre et conduisent à la formation de sous-produits, les paraffines brutes.

Un autre moyen est le traitement catalytique en présence ou en absence d'hydrogène et, compte tenu de leur sélectivité de forme, les zéolithes sont parmi les catalyseurs les plus utilisés.

- 5 Des catalyseurs à base de zéolithes telles que les ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans ces procédés.

### Objet de l'invention

- 10 La demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point d'un procédé amélioré de fabrication d'huiles lubrifiantes de très haute qualité.

- 15 La présente invention porte donc sur un enchaînement de procédés pour la fabrication conjointe d'huiles de bases de très haute qualité et de distillats moyens (gasoils notamment) de très haute qualité. Les huiles obtenues possèdent un haut indice de viscosité VI), une faible teneur en aromatiques, une faible volatilité, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de coupes pétrolières ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C.

- 20 En particulier et contrairement aux enchaînements de procédé usuels ou issus de l'état de l'art antérieur, ce procédé n'est pas limité dans la qualité des produits huiles qu'il permet d'obtenir ; en particulier, un choix judicieux des conditions opératoires permet d'obtenir des huiles blanches médicinales (c'est-à-dire d'excellentes qualités). Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour la production d'huiles de haute qualité et éventuellement de distillats moyens de haute qualité à partir d'une charge hydrocarbonée dont au moins 20 % volume bout au-dessus de 340°C, procédé comportant successivement les étapes suivantes :

- 25 (a) hydrotraitement réalisé à une température de 330-450°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-6h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000, et en présence d'un catalyseur amorphe comprenant au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI B,
- 30 (b) hydrocraquage, sans séparation intermédiaire de l'effluent obtenu à l'issue de l'hydrotraitement, l'hydrocraquage étant réalisé à une température de 340-430°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-5h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur contenant au moins une
- 35

zéolithe et contenant également au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VI B.

- (c) distillation atmosphérique de l'effluent obtenu à l'issue de l'hydrocraquage pour séparer les gaz du liquide.
- 5 (d) déparaffinage catalytique d'au moins une fraction liquide obtenue par distillation atmosphérique et qui contient des composés à point d'ébullition supérieur à 340°C, déparaffinage à une température de 200-500°C, sous une pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50 h<sup>-1</sup>, avec 50-2000 l d'hydrogène/l de charge, en présence d'un catalyseur comprenant une zéolithe
- 10 choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZSM-48, EU-12, EU-11 et ZBM-30,
- (e) l'effluent déparaffiné est directement soumis à un traitement d'hydrofinition réalisé à une température de 180-400°C, qui est inférieure à la température du déparaffinage catalytique d'au moins 20°C et d'au plus 200°C, sous une pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de
- 15 0,05-100h<sup>-1</sup>, en présence de 50-2000 litre d'hydrogène/litre de charge, et en présence d'un catalyseur amorphe pour l'hydrogénation des aromatiques, comprenant au moins un métal choisi dans le groupe des métaux du groupe VIII et des métaux du groupe VI B,
- (f) l'effluent issu du traitement d'hydrofinition est soumis à une étape de distillation
- 20 comprenant une distillation atmosphérique et une distillation sous vide de façon à séparer au moins une fraction huile à un point d'ébullition supérieur à 340°C, et qui présente un point d'écoulement inférieur à -10°C, une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, et un VI supérieur à 95, une viscosité à 100°C d'au moins 3cSt (soit 3mm<sup>2</sup>/s) et de façon à séparer éventuellement au
- 25 moins une fraction distillat moyen présentant un point d'écoulement inférieur ou égal -20°C, une teneur en aromatiques d'au plus 2 % pds et une teneur en polyaromatiques d'au plus 1 % pds.

### **Description détaillée de l'invention**

- 30 Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

#### **Etape (a) : Hydrotraitement**

La charge hydrocarbonée à partir de laquelle les huiles et éventuellement les distillats moyens de haute qualité, sont obtenus contient au moins 20% volume bouillant au-

dessus de 340°C.

Des charges très variées peuvent donc être traitées par le procédé.

La charge peut être par exemple des LCO (light cycle oil), des distillats sous vide issus  
5 de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou  
la viscoréduction, ou provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, ou provenant de  
désulfuration ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV  
(résidus sous vide), ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore  
tout mélange des charges précédemment citées. La liste ci-dessus n'est pas limitative.  
10 En général, les charges convenant pour l'objectif huiles ont un point d'ébullition initial  
supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C.

La charge est dans un premier temps soumise à un hydrotraitement, durant lequel, elle  
est mise en contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur  
15 comportant un support amorphe et au moins un métal ayant une fonction hydro-  
déshydrogénante assurée par exemple par au moins un élément du groupe VI B et au  
moins un élément du groupe VIII, à une température comprise entre 330 et 450°C, de  
préférence 360-420°C, sous une pression comprise en 5 et 25 Mpa, de préférence  
inférieure à 20Mpa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 6 h<sup>-1</sup>, de préférence,  
20 0,3-3h<sup>-1</sup>, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique  
hydrogène/hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000.

Au cours de la première étape, l'emploi d'un catalyseur privilégiant l'hydrogénation par  
rapport au craquage, utilisé dans des conditions thermodynamiques et cinétiques  
25 appropriées, permet une réduction importante de la teneur en hydrocarbures  
aromatiques polycycliques condensés. Dans ces conditions, la majeure partie des  
produits azotés et soufrés de la charge sont également transformés. Cette opération  
permet donc d'éliminer deux types de composés dont on sait qu'ils sont des inhibiteurs  
du catalyseur zéolithique qui est utilisé dans la suite du procédé.

30 Cette première étape permet, en réalisant un précraquage de la charge à traiter,  
d'ajuster les propriétés de la base huile à la sortie de cette première étape en fonction  
de la qualité de la base huile que l'on veut obtenir en sortie du procédé.  
Avantageusement, on pourra effectuer ce réglage en jouant sur la nature et la qualité  
35 du catalyseur utilisé dans la première étape et/ou sur la température de cette première  
étape, de manière à élever l'indice de viscosité pour la base huile, fraction de point

d'ébullition supérieur à 340°C, à la sortie de cette étape. L'indice de viscosité obtenu, avant déparaffinage, est de préférence compris entre 80 et 150, et mieux entre 90 et 140, voire 90 et 130.

5 Le support généralement est à base de (de préférence est constitué essentiellement) d'alumine ou de silice-alumine amorphe ; il peut également renfermer de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal des groupes VIII et VI de préférence choisi(s) parmi ; molybdène, tungstène, nickel et cobalt.

10

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet il est connu dans l'art antérieur que le composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

15

Les catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor, ou encore les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine, ou sur silice-alumine-oxyde  
20 de titane dopée ou non par au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le fluor et le silicium.

La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le rapport pondéral exprimé en  
25 oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 20 et 1,25 et encore plus préféré entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore  $P_2O_5$  sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

30 Le produit obtenu à l'issue de cette première étape est envoyé sur un second catalyseur dans une deuxième étape sans séparation intermédiaire d'ammoniac ( $NH_3$ ) et d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ), ni distillation.

#### Etape (b) : Hydrocraquage

35 L'effluent issu de la première étape (a) est en totalité introduit sur le catalyseur de la deuxième étape (b) en présence d'hydrogène où il est hydrocraqué en présence d'un

catalyseur bifonctionnel comportant une fonction acide zéolithique et une fonction métallique hydro-déshydrogénante.

5 Durant cette étape les composés polyaromatiques et polynaphténoaromatiques partiellement et/ou totalement hydrogénés durant la première étape sont hydrocraqués sur les sites acides pour conduire à la formation de paraffines. Ces paraffines en présence d'un catalyseur bifonctionnel peuvent subir une isomérisation puis éventuellement un hydrocraquage pour conduire respectivement à la formation d'isoparaffines et de produits de craquage plus légers.

10

La conversion des composés polyaromatiques à plusieurs noyaux nécessite préalablement à leur craquage une hydrogénation.

15 Le catalyseur de deuxième étape comprend une zéolithe, un support et une fonction hydro-déshydrogénante.

La fonction hydro-déshydrogénante est avantageusement obtenue par une combinaison de métaux des groupes VI B (par exemple molybdène et/ou tungstène) et/ou des métaux du groupe VIII de préférence non nobles (par exemple cobalt et/ou nickel) de la classification périodique des éléments. De préférence ce catalyseur 20 pourra aussi contenir au moins un élément promoteur déposé sur la surface du catalyseur, élément compris dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium et avantageusement du phosphore.

25 La concentration totale en métaux des groupes VI B et VIII, exprimée en oxydes de métaux par rapport au support, est généralement comprise entre 5 et 40 % poids, de préférence entre 7 et 30 % poids. Le rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI B est de préférence compris entre 0,05 et 0,8; de préférence entre 0,13 et 0,5.

30 Ce type de catalyseur peut avantageusement contenir du phosphore, dont la teneur, exprimée en oxyde de phosphore  $P_2O_5$  par rapport au support, sera généralement inférieure à 15 % poids, de préférence inférieure à 10 % poids.

Les teneurs en bore et silicium sont inférieures à 15% poids et de préférence inférieures à 10% poids (exprimées en oxyde):

35

Le support amorphe ou mal cristallisé est choisi dans le groupe formé par l'alumine, la

silice, la silice alumine, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, la zircon, l'oxyde de titane, l'argile, seuls ou en mélanges.

La zéolithe est avantageusement choisie dans le groupe formé par la zéolithe Y (type structural FAU, faujasite) et la zéolithe Bêta (type structural BEA) selon la nomenclature développée dans "Atlas of zeolites structure types", W.M. Meier, D.H. Olson et Ch. Baerlocher, 4<sup>th</sup> revised Edition 1996, Elsevier.

La teneur pondérale en zéolithe est comprise entre 2 et 80 % et de préférence entre 3 et 50 % par rapport au catalyseur final, et avantageusement entre 3-25%.

La zéolithe peut être éventuellement dopée par des éléments métalliques comme par exemple les métaux de la famille des terres rares, notamment le lanthane et le cérium, ou des métaux nobles ou non nobles du groupe.VIII, comme le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le fer et d'autres métaux comme le manganèse, le zinc, le magnésium.

Une zéolithe acide H-Y particulièrement avantageuse est caractérisée par différentes spécifications : un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre environ 6 et 70 et de manière préférée entre environ 12 et 50 ; une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C ; un paramètre cristallin  $a$  de la maille élémentaire compris entre  $24,58 \times 10^{-10}$  m et  $24,24 \times 10^{-10}$  m et de manière préférée entre  $24,38 \times 10^{-10}$  m et  $24,26 \times 10^{-10}$  m ; une capacité CNa de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85 ; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 400 m<sup>2</sup>/g et de préférence supérieure à 550 m<sup>2</sup>/g, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25 °C pour une pression partielle de 2,6 torrs (soit 34,6 MPa), supérieure à environ 6 %, une répartition poreuse, déterminée par physisorption d'azote, comprenant entre 5 et 45 % et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre situé entre  $20 \times 10^{-10}$  m et  $80 \times 10^{-10}$  m, et entre 5 et 45 % et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre supérieur à  $80 \times 10^{-10}$  m et généralement inférieur à  $1000 \times 10^{-10}$  m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à  $20 \times 10^{-10}$  m.



Un catalyseur préféré contient essentiellement au moins un métal du groupe VI, et/ou au moins un métal du groupe VIII non noble, la zéolithe Y et de l'alumine.

Un catalyseur encore plus préféré contient essentiellement du nickel, du molybdène,  
5 une zéolithe Y telle que précédemment définie et de l'alumine.

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette seconde étape (b) sont importantes.

10 La pression sera maintenue entre 5 et 25 MPa, avantageusement entre 5 et 20 MPa et de préférence 7 à 15 MPa, la vitesse spatiale sera comprise entre  $0,1 \text{ h}^{-1}$  et  $5 \text{ h}^{-1}$  et de préférence entre  $0,5$  et  $4,0 \text{ h}^{-1}$ .

La température est ajustée sur la seconde étape (b), de façon à obtenir la viscosité et  
15 le V.I. souhaités. Elle est comprise entre  $340$  et  $430^\circ\text{C}$ , et en général elle se situe avantageusement entre  $370$  et  $420^\circ\text{C}$ .

Ces deux étapes (a) et (b) peuvent être réalisées sur les deux types de catalyseurs dans des (deux ou plusieurs) réacteurs différents, ou et de préférence sur au moins  
20 deux lits catalytiques installés dans un même réacteur.

De l'effluent en sortie de l'hydrocraqueur, l'hydrogène est séparé, l'effluent est alors soumis directement à une distillation atmosphérique (étape c) de manière à séparer les gaz (tels que l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ) formés, ainsi que les autres gaz légers qui seraient présents, l'hydrogène éventuellement...). Il est obtenu au moins  
25 un fraction liquide contenant des produits dont le point d'ébullition est supérieur à  $340^\circ\text{C}$ .

On peut avantageusement distiller à pression atmosphérique pour obtenir plusieurs fractions (essence, kérosène, gasoil par exemple), à point d'ébullition d'au plus  $340^\circ\text{C}$   
30 et une fraction (appelée résidu) à point d'ébullition initial supérieur à  $340^\circ\text{C}$  (et mieux supérieur à  $370^\circ\text{C}$ ).

Cette fraction possède un VI, avant déparaffinage, compris entre 95 et 165 et de préférence d'au moins 110.

35

Selon l'invention, cette fraction (résidu) sera ensuite traité dans l'étape de

déparaaffinage catalytique, c'est à dire sans subir de distillation sous vide.

Dans une variante du procédé, le résidu subit, avant d'être déparaaffiné catalytiquement, une extraction des composés aromatiques (constituant une étape (c')).

5 Cette extraction est effectuée par tout moyen connu, les solvants les plus utilisés sont le furfurool et la N-méthylpyrrolidone.

Les composés naphténoaromatiques sont ainsi extraits, et le raffinat obtenu présente un indice de viscosité supérieur à celui du résidu entrant dans l'étape d'extraction. Par cette opération, on augmente encore le VI du produit obtenu à l'issue de l'étape d'hydrofinition.

10

Dans un autre mode de réalisation plus axé sur un objectif de production de distillats moyens, le point de coupe est abaissé, et au lieu de couper à 340°C comme précédemment, on pourra par exemple inclure les gasoils et éventuellement les

15

Par contre, le résidu peut subir une extraction des composés aromatiques avant d'être déparaaffiné catalytiquement. Cette extraction est effectuée par tout moyen connu, le furfurool étant le plus souvent utilisé. Les conditions opératoires usuelles sont employées.

20

Le raffinat obtenu présente un indice de viscosité supérieur à l'indice du résidu entrant. On augmente ainsi encore le VI du produit obtenu à l'issue de l'hydrofinition.

25 La fraction ainsi obtenue qui contient lesdits composés sera traitée directement en déparaaffinage catalytique, les autres fractions (150°C) étant ou n'étant pas traitées séparément en déparaaffinage catalytique, dans ce mode de réalisation.

D'une façon générale, on appelle dans ce texte distillats moyens, la (les) fraction(s) à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et final allant jusqu'avant le résidu, c'est-à-dire généralement jusqu'à 340°C, ou de préférence à 370°C.

30

Un avantage de ce procédé de conversion (hydrotraitement et hydrocraquage) décrit (utilisant donc un catalyseur de type zéolitique) est qu'il permet généralement de fabriquer des bases d'huiles lubrifiantes ayant une viscosité supérieure à celle obtenue par un catalyseur amorphe à la même conversion. Au cours du processus d'hydrocraquage, la viscosité à 100°C de la fraction de point d'ébullition supérieur à

35

340°C non convertie, et de préférence supérieur à 370°C, est une fonction décroissante du niveau de conversion obtenu.

Lorsque ce niveau de conversion est élevé (au delà de 70 %), la viscosité du résidu obtenu avec un catalyseur amorphe est telle que l'on ne peut pas l'utiliser pour  
5 produire les grades les plus visqueux d'huiles lubrifiantes (500 N et Bright Stock). Cette limitation disparaît quand on utilise le catalyseur zéolitique décrit plus haut.

Ainsi, le rapport entre la viscosité à 100°C du résidu d'hydrocraquage 370°C+, obtenu par un procédé utilisant uniquement des catalyseurs non zéolitiques ( $V_{100A}$ ) et la  
10 viscosité à 100°C du résidu d'hydrocraquage 370°C+, obtenu par notre procédé ( $V_{100Z}$ ) et à la même conversion, ce rapport ( $V_{100A}/V_{100Z}$ ) est strictement inférieur à 1, préférentiellement compris entre 0,95 et 0,4.

#### **Etape (d) : Hydrodéparaffinage catalytique (HDPC)**

15 La fraction contenant les composés bouillant au-dessus de 340°C, telle que définie ci-dessus, issue de la deuxième étape et de la distillation atmosphérique (c) est alors soumise, au moins en partie, et de préférence en totalité, à une étape de déparaffinage catalytique en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodéparaffinage comportant une fonction acide et une fonction métallique hydro-déshydrogénante et au  
20 moins une matrice.

Notons que les composés bouillant au-dessus de 340°C sont toujours soumis au déparaffinage catalytique.

25 La fonction acide est assurée par au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZSm-48, EU-2, EU-11 et ZBM-30.

L'utilisation desdites zéolites permet notamment la production de produits à faible point d'écoulement et haut indice de viscosité avec de bons rendements dans le cadre du  
30 procédé selon l'invention.

La teneur pondérale en tamis moléculaire dans le catalyseur d'hydrodéparaffinage est comprise entre 1 et 90 %, de préférence entre 5 et 90% et de manière encore plus préférée entre 10 et 85 %.

35 Les matrices utilisées pour réaliser la mise en forme du catalyseur sont à titre d'exemples et de façon non limitative, les gels d'alumine, les aluminés, la magnésie,

les silice-alumines amorphes, et leurs mélanges. Des techniques telles que l'extrusion, le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées pour réaliser l'opération de mise en forme.

- 5 Le catalyseur comporte aussi une fonction hydro-déshydrogénante assurée, par exemple, par au moins un élément du groupe VIII et de préférence au moins un élément compris dans l'ensemble formé par le platine et le palladium. La teneur pondérale en métal non noble du groupe VIII, par rapport au catalyseur final, est comprise entre 1 et 40% de préférence entre 10 et 30%. Dans ce cas, le métal non
- 10 noble est souvent associé à au moins un métal du groupe VIB (Mo et W préférés). S'il s'agit d'au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur pondérale, par rapport au catalyseur final, est inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3% et de manière encore plus préférée inférieure à 1,5%.

- 15 Dans le cas de l'utilisation de métaux nobles du groupe VIII, le platine et/ou le palladium sont de préférence localisés sur la matrice, définie comme ci-dessus.

- Le catalyseur d'hydrodéparaffinage selon l'invention peut en outre contenir de 0 à 20%, de préférence de 0 à 10% poids (exprimées en oxydes) phosphore. La
- 20 combinaison de métal (aux) du groupe VI B et/ou de métal (aux) du groupe VIII avec le phosphore est particulièrement avantageux.

- Le résidu d'hydrocraquage, (c'est à dire la fraction à point d'ébullition initial supérieur à 340°C) qui obtenu à l'étape (c) du procédé selon l'invention et qui est à traiter dans
- 25 cette étape (d) d'hydrodéparaffinage, possède les caractéristiques suivantes : il présente, un point d'ébullition initial supérieur à 340°C et de préférence supérieur à 370°C, un point d'écoulement d'au moins 15°C, une teneur en azote inférieure à 10 ppm poids une teneur en soufre inférieure à 50 ppm poids ou mieux à 10 ppm poids, un indice de viscosité de 35 à 165 (avant déparaffinage), de préférence au moins égal
- 30 à 110 et de manière encore plus préférée inférieur à 150, une teneur en composés aromatiques inférieure à 10 % poids, une viscosité à 100°C supérieure ou égale à 3 cSt (mm<sup>2</sup>/s).

- Ces caractéristiques sont également celles du résidu qui serait obtenu par distillation
- 35 atmosphérique d'un échantillon d'une fraction liquide contenant les composés à point d'ébullition supérieur à 340°C, ladite fraction ayant un point d'ébullition initial inférieur ou égal à 340°C et étant soumise au déparaffinage catalytique.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrodépaffinage du procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 200 et 500°C et de préférence entre 250 et 470°C, avantageusement 270-430°C ;
  - la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa ( $10^8$  Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa ;
  - la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 50 et de préférence entre environ 0,1 et environ 20  $\text{h}^{-1}$ , et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 10  $\text{h}^{-1}$ .
- 5 Elles sont choisies pour obtenir le point d'écoulement recherché.

Le contact entre la charge entrant en dépaffinage et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

10

L'homme du métier sait que l'amélioration du point d'écoulement des bases à huiles, qu'elle soit obtenue par le procédé de dépaffinage au solvant (DPS) ou par un procédé d'hydrodépaffinage catalytique (HDPC), provoque une baisse de l'indice de viscosité (VI).

15

Une des caractéristiques du procédé selon l'invention est que :

- la variation de VI lors de l'étape d'hydrodépaffinage catalytique (HDPC) est de préférence supérieure ou égale à 0, pour un même point d'écoulement,
- 20 ou
- lorsque on observe une diminution du VI lors de l'étape d'hydrodépaffinage catalytique (HDPC) cette baisse est plus faible que celle qui peut être observée dans le cas d'un dépaffinage au solvant (DPS) pour obtenir le même point d'écoulement. Ainsi le rapport entre la variation de VI, de la base huile, lors de l'étape de dépaffinage catalytique, et la variation de VI, de la base huile, lors de l'étape de dépaffinage au solvant,  $\Delta VI_{\text{HDPC}} / \Delta VI_{\text{DPS}}$  est strictement inférieur à 1
- 25 pour un même point d'écoulement.

**Etape (e) : Hydrofinition (Hydrofinishing)**

L'effluent en sortie de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique est, dans sa totalité et sans distillation intermédiaire, envoyé sur un catalyseur d'hydrofinishing en présence d'hydrogène de manière à réaliser une hydrogénation poussée des composés aromatiques qui nuisent à la stabilité des huiles et des distillats. Cependant, l'acidité du catalyseur doit être suffisamment faible pour ne pas conduire à la formation de produit de craquage de point d'ébullition inférieur à 340°C de manière à ne pas dégrader les rendements finaux notamment en huiles.

Le catalyseur utilisé dans cette étape comporte au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique. Les fonctions métalliques fortes : platine et/ou palladium, ou des combinaisons nickel-tungstène, nickel-molybdène seront avantageusement utilisées pour réaliser une hydrogénation poussée des aromatiques.

Ces métaux sont déposés et dispersés sur un support de type oxyde amorphe ou cristallin, tel que par exemple, les alumines, les silices, les silice-aluminés.

Le catalyseur d'hydrofinition (HDF) peut aussi contenir au moins un élément du groupe VII A de la classification périodique des éléments. De façon préférée ces catalyseurs contiennent du fluor et/ou du chlore.

Les teneurs pondérales en métaux sont comprises entre 10 et 30% dans le cas des métaux non-nobles et inférieures à 2%, de manière préférée comprise entre 0,1 et 1,5%, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 1,0% dans le cas des métaux nobles.

La quantité totale d'halogène est comprise entre 0,02 et 30 % pds avantageusement 0,01 à 15 %, ou encore à 0,01 à 10 %, de préférence 0,01 à 5 %.

On pourra citer parmi les catalyseurs utilisables dans cette étape d'HDF, et conduisant à d'excellentes performances, et notamment pour l'obtention d'huiles médicinales, les catalyseurs contenant au moins un métal noble du groupe VIII (platine par exemple) et au moins un halogène (chlore et/ou fluor), la combinaison chlore et fluor étant préférée.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrofinition du procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 180 et 400°C et de préférence entre 210 et 350°C, avantageusement 230-320°C ;
  - la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa ( $10^6$  Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa;
  - la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h<sup>-1</sup>.
- 5 Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.
- 10 Une des caractéristiques du procédé selon l'invention est que la température de l'étape d'HDF est inférieure à la température de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC). La différence  $T_{HDPC} - T_{HDF}$  est généralement comprise entre 20 et 200, et de préférence entre 30 et 100°C.
- 15 L'effluent en sortie de l'étape d'HDF, est envoyé dans le train de distillation, qui intègre une distillation atmosphérique et une distillation sous vide, qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C, (et incluant notamment ceux formés lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC)), de la fraction qui constitue la base huile et
- 20 dont le point initial d'ébullition est supérieur à 340°C et de préférence supérieur à 370°C.

Par ailleurs, cette section de distillation sous vide permet de séparer les différents grades d'huiles.

25

Les huiles de bases obtenues selon ce procédé présentent un point d'écoulement inférieur à -10°C, une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, un VI supérieur à 95, de préférence supérieur à 110 et de manière encore plus préférée supérieur à 120, une viscosité d'au moins 3,0 cSt à 100°C, une couleur ASTM

inférieure à 1 et une stabilité aux UV telle que l'accroissement de la couleur ASTM est compris entre 0 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2,5.

Le test de stabilité aux UV, adapté des procédés ASTM D925-55 et D1148-55, fournit  
5 une méthode rapide pour comparer la stabilité des huiles de lubrification exposées à une source de rayons ultraviolets. La chambre d'essai est constituée d'une enceinte métallique munie d'un plateau tournant qui reçoit les échantillons d'huiles. Une ampoule produisant les mêmes rayons ultraviolets que ceux de la lumière solaire et placée au sommet de la chambre d'essai est dirigée vers le bas sur les échantillons.  
10 Parmi les échantillons est incluse une huile standard à caractéristiques U.V connues. La couleur ASTM D1500 des échantillons est déterminée à  $t=0$  puis après 45 h d'exposition à 55°C. Les résultats sont transcrits pour l'échantillon standard et les échantillons de l'essai comme suit :

- a) couleur initiale ASTM D1500,
- 15 b) couleur finale ASTM D1500,
- c) accroissement de la couleur,
- d) trouble,
- e) précipité.

20 Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il est possible d'atteindre des teneurs en aromatiques très basses, inférieures à 2 % poids de préférence à 1 % poids et mieux inférieur à 0,05 % poids) et même d'aller jusqu'à la production des huiles blanches de qualité médicinale ayant des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % poids. Ces huiles ont des valeurs d'absorbance UV à 275, 295 et 300  
25 nanomètres respectivement inférieures à 0,8, 0,4 et 0,3 (méthode ASTM D2008) et une couleur Saybolt comprise entre 0 et 30.

De façon particulièrement intéressante donc, le procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir des huiles blanches médicinales. Les huiles blanches médicales sont des  
30 huiles minérales obtenues par un raffinage poussé du pétrole, leur qualité est soumise à différentes réglementations qui visent à garantir leur innocuité pour des applications pharmaceutiques, elles sont dépourvues de toxicité et se caractérisent par leur densité et leur viscosité. Les huiles blanches médicinales comprennent essentiellement des hydrocarbures saturés, elles sont chimiquement inertes et leur teneur en  
35 hydrocarbures aromatiques est faible. Une attention particulière est portée aux composés aromatiques et notamment à 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques



(P.A.H. pour l'abréviation anglo-saxonne de polycyclic aromatic hydrocarbons) qui sont toxiques et présents à des concentrations d'une partie par milliard en poids de composés aromatiques dans l'huile blanche. Le contrôle de la teneur totale en aromatiques peut être effectué par la méthode ASTM D 2008, ce test d'adsorption UV à 275, 292 et 300 nanomètres permet de contrôler une absorbance inférieure respectivement à 0,8, 0,4 et 0,3 (c'est à dire que les huiles blanches ont des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % en poids). Ces mesures sont effectuées avec des concentrations de 1g d'huile par litre, dans une cuve de 1 cm. Les huiles blanches commercialisées se différencient par leur viscosité mais aussi par leur brut d'origine qui peut être paraffinique ou naphénique, ces deux paramètres vont induire des différences à la fois dans les propriétés physico-chimiques des huiles blanches considérées mais aussi dans leur composition chimique.

Actuellement les coupes huiles, qu'elles proviennent soit de la distillation directe d'un pétrole brut suivi d'une extraction des composés aromatiques par un solvant, ou qu'elles soient issues de procédé d'hydrosolubilisation catalytique ou d'hydrocraquage, contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés, les huiles blanches dites médicinales doivent avoir une teneur en aromatiques inférieure à un seuil imposé par la législation de chacun des pays. L'absence de ces composés aromatiques dans les coupes huiles se traduit par une spécification de couleur Saybolt qui doit être sensiblement d'au moins 30 (+30), une spécification maximale d'adsorption U.V. qui doivent être inférieures à 1,60 à 275 nm sur un produit pur en cuve de 1 centimètre et une spécification maximale d'absorption des produits d'extraction par du DMSO qui doit être inférieure à 0,1 pour le marché américain (Food and Drug Administration, norme n° 1211145). Ce dernier test consiste à extraire spécifiquement des hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'aide d'un solvant polaire, souvent le DMSO, et à contrôler leur teneur dans l'extrait par une mesure d'absorption UV dans le domaine 260-350 nm.

Les distillats moyens obtenus ont des points d'écoulement améliorés (inférieur ou égal à -20°C), des teneurs en aromatiques faibles (au plus 2 % poids), des teneurs en polyaromatiques (di et plus) inférieures à 1 % poids et pour les gasoils, un indice de cétane supérieur à 50, et même supérieur à 52.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est que la pression totale peut être la même dans tous les réacteurs d'où la possibilité de travailler en série et d'utiliser une

seule unité et donc de générer des économies de coût.

Le procédé est illustré sur les figures 1 et 2, la figure 1 représentant le traitement de la totalité de la fraction liquide en hydrodéparaffinage et la figure 2 celui d'un résidu d'hydrocraquage.

Sur la figure 1, la charge entre par la conduite (1) dans une zone d'hydrotraitement (2) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) dans laquelle entre de l'hydrogène (par exemple par la conduite (3)) et où est réalisée l'étape (a) d'hydrotraitement.

La charge hydrotraitée est transférée par la conduite (4) dans la zone d'hydrocraquage (5) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) où est réalisée, en présence d'hydrogène l'étape (b) d'hydrocraquage.

L'effluent issu de la zone (5) est envoyé par une conduite (6) dans un ballon (7) pour séparation de l'hydrogène qui est extrait par une conduite (8), l'effluent est ensuite distillé à pression atmosphérique dans la colonne (9) d'où est extrait en tête par la conduite (10) la fraction gazeuse. L'étape (c) du procédé est ainsi réalisée.

Il est obtenu en fond de colonne une fraction liquide contenant les composés à point d'ébullition supérieur à 340°C. Cette fraction est évacuée par la conduite (11) vers la zone (12) de déparaffinage catalytique.

La zone (12) de déparaffinage catalytique (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) reçoit également de l'hydrogène par une conduite (13) pour réaliser l'étape (d) du procédé.

L'effluent sortant de cette zone par une conduite (14) est envoyé directement dans la zone d'hydrofinition (15) (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) d'où il ressort par une conduite (16). De l'hydrogène peut être ajouté si besoin dans la zone (15) où est réalisée l'étape (e) du procédé.

L'effluent obtenu est séparé dans un train de distillation (étape f du procédé)

comportant outre le ballon (17) pour séparer l'hydrogène par une conduite (18), une colonne de distillation atmosphérique (19) et une colonne sous vide (20) qui traite le résidu de distillation atmosphérique transféré par la conduite (21), résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C.

- 5 Il est obtenu comme produits à l'issue des distillations, une fraction huile (conduite 22) et des fractions bouillant plus bas, comme le gasoil (conduite 23), kérosène (conduite 24) essence (conduite 25) ; les gaz légers s'éliminant par la conduite (26) de la colonne atmosphérique et les gaz s'éliminant par la colonne (27) en distillation sous vide.

10

Pour ne pas alourdir la figure, le recyclage hydrogène n'a pas été représenté, que ce soit au niveau du ballon (7) vers l'hydrotraitement et/ou l'hydrocraquage, et/ou au niveau du ballon (17) vers le déparaffinage et/ou l'hydrofinition.

- 15 On reconnaît sur la figure 2 les repères de la figure 1. La différence se situe au niveau de la distillation l'effluent issu de l'étape (b) d'hydrocraquage qui sort par la conduite (6). Il est, après séparation de l'hydrogène dans le ballon (7), séparé par une distillation atmosphérique dans une colonne (9) des gaz qui sont extraits par la conduite (10). La distillation est conduite de façon à obtenir un résidu à point
- 20 d'ébullition initial supérieur à 340°C sortant par la canalisation (11), et à obtenir les fractions gasoil (canalisation 28), kérosène (canalisation 29) et essence (canalisation 30).

Seul le résidu est traité dans la zone (12) de déparaffinage.

25

Les recyclages décrits ultérieurement sont tout à fait transposables.

On a schématisé ici l'ensemble de conversion avec 2 réacteurs sans recyclage de l'effluent sortant de l'hydrocraqueur (5).

30

Il est possible également de recycler une partie de cet effluent vers l'étape d'hydrotraitement réalisée dans la zone (2) et/ou vers l'étape d'hydrocraquage, réalisée dans la zone (5).

- 35 L'exploitant adaptera le taux de recyclage à son objectif "produits" pour favoriser l'obtention d'huiles ou plutôt celle de distillats moyens.

Il est également fréquent que les zones d'hydrotraitement et d'hydrocraquage se trouvent dans le même réacteur. Dès lors, le transfert de l'effluent hydrotraité se fait directement en l'absence de conduite (4). Un recyclage de l'effluent est toujours possible soit vers la zone d'hydrotraitement (en amont d'un lit de catalyseur) soit vers la zone d'hydrocraquage.

Dans un autre mode de réalisation de cette étape de conversion (hydrocraquage en deux étapes), le résidu sortant par la conduite (11) et qui présente un point d'ébullition initial supérieur à 340°C (tel que montré figure 2) est envoyé, au moins en partie, dans une zone supplémentaire (32) d'hydrocraquage, différente de la zone (5) (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs). Cette autre zone d'hydrocraquage peut contenir le même catalyseur que la zone (5) ou un autre catalyseur.

15

L'effluent résultant est recyclé vers l'étape de distillation atmosphérique.

L'autre partie du résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C est transféré vers l'étape de déparaffinage catalytique.

Sur la figure 3, on a schématisé ces modalités possibles de l'ensemble de conversion en reprenant les repères communs avec la figure 2 et qu'on ne redécrit pas.

Le résidu sortant de la colonne (9) par la conduite (11) est envoyé dans l'autre zone (32) d'hydrocraquage, d'où ressort un effluent dans une canalisation (33) qui est recyclé dans la colonne (9). Par une conduite (34) branchée sur la conduite (11) sort le résidu qui est envoyé dans la zone (12) de déparaffinage.

On a montré aussi figure 3 la réalisation dans un même réacteur (31) des zones (2) d'hydrotraitement et (5) d'hydrocraquage, mais des zones séparées sont tout à fait possible en combinaison avec la zone supplémentaire (32) d'hydrocraquage.

L'ensemble de conversion de la figure 3 peut ainsi se substituer à l'ensemble de conversion de la figure 2, les étapes hydrodéparaffinage, hydrofinition, et le train de distillation étant inchangés. Toutes les possibilités complémentaires (recyclage H2..) sont transposables.

Dans une autre variante des figures 2 ou 3, le résidu sortant de la canalisation (11) est envoyée dans l'unité d'extraction des composés aromatiques (35) munie d'une conduite (36) pour l'entrée du solvant, d'une conduite (37) pour la sortie du solvant et d'une conduite (38) par lequel sort le raffinat qui est envoyé dans la zone de déparaffinage catalytique (12).

Cette variante (correspondant à l'étape (c') du procédé) est montrée sur la figure 4. Les traitements en amont et en aval sont ceux du procédé tels que par exemple illustrés sur les figures 2 ou 3.

- 10 Ainsi, l'invention concerne également une installation pour la production d'huiles de haute qualité et éventuellement de distillats moyens de haute qualité, comportant :
- ◇ au moins une zone d'hydrotraitement (2) contenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement et munie d'au moins une conduite (1) pour l'introduction de la charge et d'au moins une conduite (3) pour l'introduction de l'hydrogène,
  - 15 ◇ au moins une zone d'hydrocraquage (5) contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage, pour traiter l'effluent hydrotraité issu de la zone (2), l'effluent hydrocraqué sortant de la zone (5) par une conduite (6),
  - ◇ au moins une colonne de distillation atmosphérique (9) pour traiter l'effluent hydrocraqué, et munie d'au moins une conduite (10) pour la sortie de la fraction gazeuse, d'au moins une conduite (11) pour la sortie d'une fraction liquide (résidu) contenant les composés à points d'ébullition supérieur à 340°C, d'au moins une conduite (28, 29 ou 30) pour la sortie d'au moins un distillat,
  - 20 ◇ au moins une unité d'extraction des composés aromatiques (35) pour traiter le résidu munie d'au moins une conduite (35) pour amener le solvant, d'au moins une conduite (36) pour sa sortie, et d'au moins une conduite (38) pour la sortie du raffinat,
  - 25 ◇ au moins une zone de déparaffinage catalytique (12) contenant au moins un catalyseur de déparaffinage, dans laquelle entre le raffinat, et par au moins une conduite (13) est admis de l'hydrogène, la zone (12) étant munie d'au moins une conduite (14) pour la sortie de l'effluent déparaffiné,
  - 30 ◇ au moins une zone d'hydrofinition (15) pour traiter l'effluent déparaffiné par un catalyseur d'hydrofinition, l'effluent sortant par au moins une conduite (16),
  - ◇ au moins une zone de distillation comprenant au moins une colonne de distillation atmosphérique (19) et au moins une colonne de distillation sous vide (20), la colonne (19) étant munie d'au moins une conduite (26) pour la sortie des gaz légers, au moins une conduite (23, 24, ou 25) pour la sortie d'au moins un distillat,
  - 35

et au moins une conduite (21) pour récupérer un résidu, la colonne (20) comportant au moins une conduite (22) pour la sortie de la fraction huile et au moins une conduite (27) pour la sortie des autres composés.

- 5 Dans un autre mode de réalisation, il est décrit une installation, dans laquelle les zones (2) et (3) sont situées dans le même réacteur muni d'au moins une conduite (1) pour l'entrée de la charge, d'au moins une conduite (3) pour l'entrée de l'hydrogène, et d'au moins une conduite (6) pour la sortie de l'effluent hydrocraqué, ladite installation comportant en outre au moins une zone supplémentaire d'hydrocraquage (32) munie
- 10 d'au moins une conduite (11) pour l'admission du résidu issu de la colonne de distillation atmosphérique (9), et au moins une conduite (33) pour la sortie de l'effluent ainsi hydrocraqué, ladite conduite (33) débouchant dans la conduite (6) pour recycler ledit effluent, et en outre l'installation comporte au moins une conduite (34) située sur la conduite (11) pour transférer le résidu à l'unité d'extraction (35).

### Revendications

1. Procédé pour la production d'huiles et éventuellement de distillats moyens de haute qualité à partir d'une charge hydrocarbonée dont au moins 20 % volume bout au-dessus de 340°C, , procédé comportant successivement les étapes suivantes :
- 5 (a) hydrotraitement réalisé à une température de 330-450°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-6h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000, et en présence d'un catalyseur amorphe comprenant au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI B,
- 10 (b) hydrocraquage, sans séparation intermédiaire de l'effluent obtenu à l'issue de l'hydrotraitement, l'hydrocraquage étant réalisé à une température de 340-430°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-5h<sup>-1</sup>, en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur contenant au moins une zéolithe et contenant également au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VI B,
- 15 (c) distillation atmosphérique de l'effluent obtenu à l'issue de l'hydrocraquage pour séparer les gaz du liquide, et récupérer au moins une fraction liquide qui contient des composés à point d'ébullition supérieur à 340°C,
- 20 (d) ladite fraction étant traitée directement par déparaffinage catalytique à une température de 200-500°C, sous une pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50 h<sup>-1</sup>, avec 50-2000l d'hydrogène/l de charge, en présence d'un catalyseur comprenant également au moins un élément à fonction hydro-déshydrogénante, et au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZSM-48, EU-2, EU-11 et ZBM-30,
- 25 (e) l'effluent déparaffiné est directement soumis à un traitement d'hydrofinition réalisé à une température de 180-400°C, qui est inférieure à la température du déparaffinage catalytique d'au moins 20°C et d'au plus 200°C, sous une pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-100h<sup>-1</sup>, en présence de 50-2000 litre d'hydrogène/litre de charge, et en présence d'un catalyseur amorphe pour l'hydrogénation des aromatiques, comprenant au moins un métal choisi dans le groupe des métaux du groupe VIII et des métaux du groupe VI B,
- 30 (f) l'effluent issu du traitement d'hydrofinition est soumis à une étape de distillation comprenant une distillation atmosphérique et une distillation sous vide de façon à séparer au moins une fraction huile à un point d'ébullition supérieur à 340°C,
- 35

- et qui présente un point d'écoulement inférieur à  $-10^{\circ}\text{C}$ , une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, et un VI supérieur à 95, une viscosité à  $100^{\circ}\text{C}$  d'au moins 3cSt (soit  $3\text{mm}^2/\text{s}$ ) et de façon à séparer éventuellement au moins une fraction distillat moyen présentant un point d'écoulement inférieur ou égal  $-20^{\circ}\text{C}$ , une teneur en aromatiques d'au plus 2 % pds et une teneur en polyaromatiques d'au plus 1 % pds.
- 5
2. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur d'hydrofinition de l'étape (e) comporte un support amorphe, au moins un élément noble du groupe VIII, du chlore et du fluor.
- 10
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les étapes (a) d'hydrotraitement et (b) d'hydrocraquage sont réalisées dans le même réacteur.
- 15
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les étapes (a) d'hydrotraitement et (b) d'hydrocraquage sont réalisées dans des réacteurs différents.
- 20
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lors de l'étape (c) de distillation atmosphérique, il est obtenu un résidu à point d'ébullition initial supérieur à  $340^{\circ}\text{C}$  et qui subit ensuite le déparaffinage catalytique de l'étape (d).
- 25
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel le résidu d'hydrocraquage est recyclé au moins en partie dans l'étape d'hydrotraitement et/ou dans l'étape d'hydrocraquage.
- 30
7. Procédé selon la revendication 5 dans lequel une partie au moins du résidu d'hydrocraquage subit une étape supplémentaire d'hydrocraquage différente de l'étape (b), l'effluent obtenu étant recyclé vers l'étape (c) de distillation atmosphérique, l'autre partie du résidu étant traitée dans l'étape (d) de déparaffinage.
- 35
8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7 dans lequel le résidu issu de la distillation atmosphérique de l'étape (c) est soumis à une extraction des composés aromatiques (étape c'), et le raffinat obtenu est catalytiquement déparaffiné dans l'étape (d).



9. Procédé selon d'une des revendications précédentes pour la production d'huiles blanches ayant des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % poids.

FIG.1

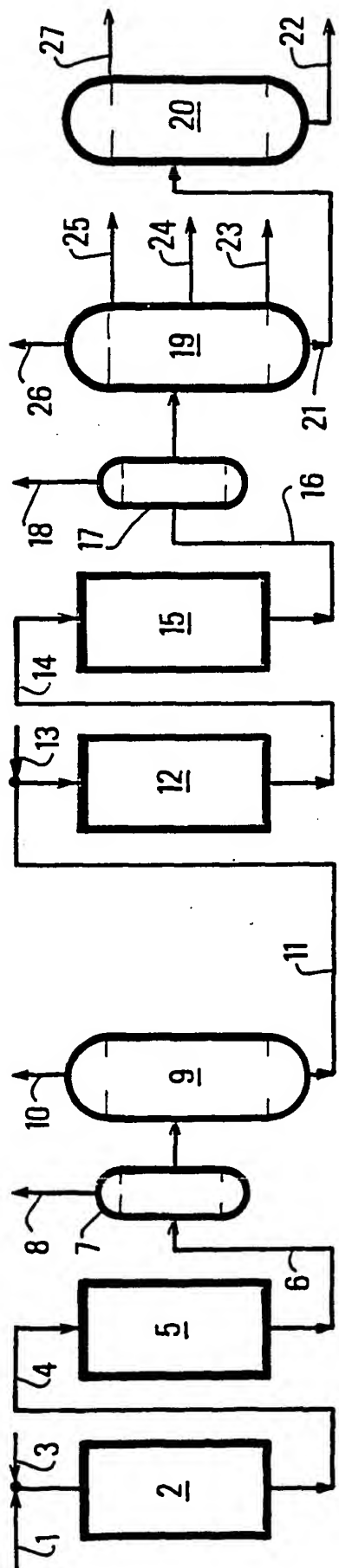
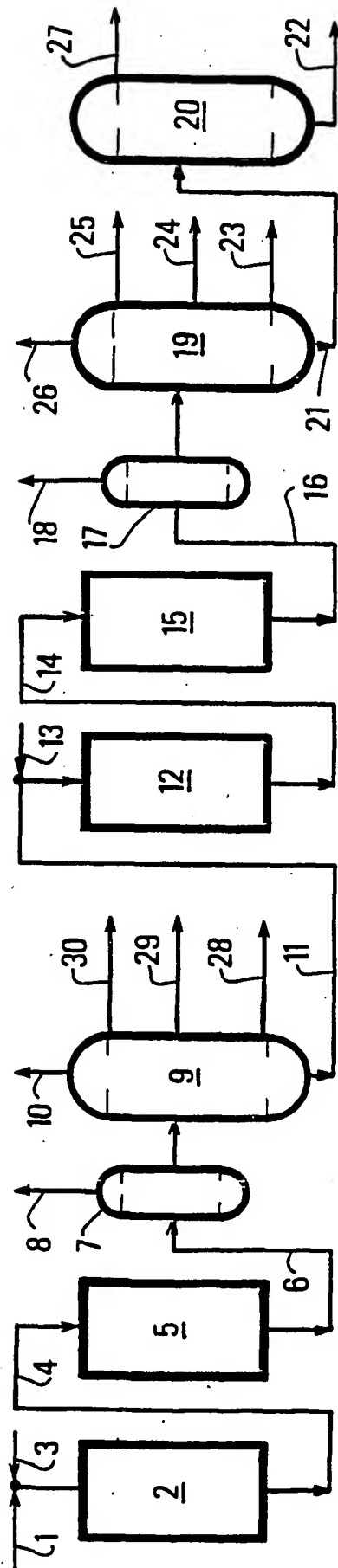


FIG.2



2/2

FIG.3

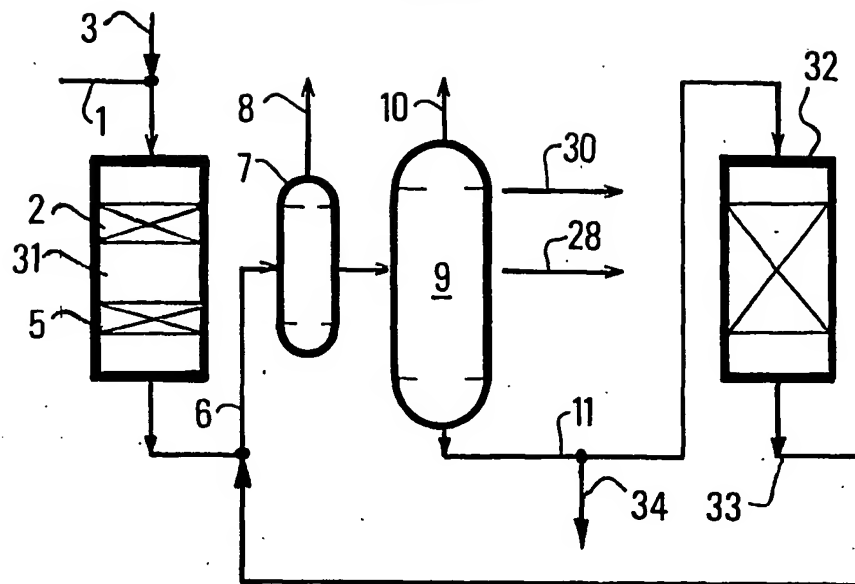
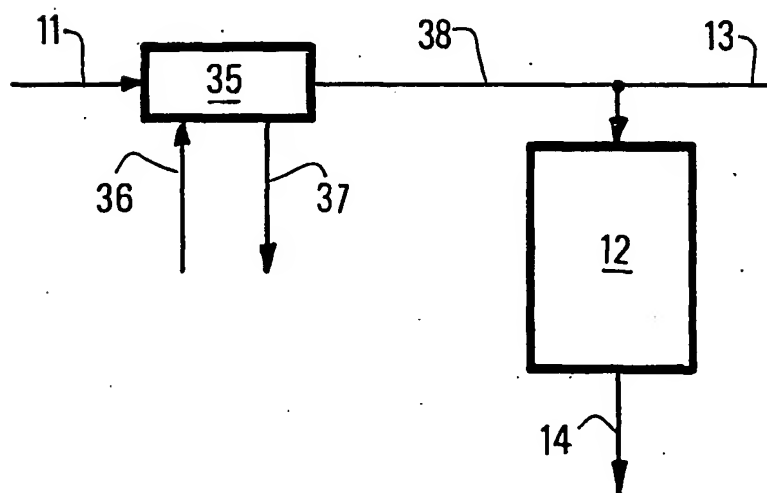


FIG.4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C10G65/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 02503 A (CHEVRON USA INC) 22 January 1998 (1998-01-22) page 15, line 9; claims 1-39 page 23, line 19 -page 24, line 10 page 26, line 5 - line 8 ---	1-9
A	US 5 468 368 A (BAKER JR CHARLES L ET AL) 21 November 1995 (1995-11-21) the whole document ---	1-9
A	US 4 347 121 A (MAYER JEROME F ET AL) 31 August 1982 (1982-08-31) column 3, line 9 -column 5, line 61; example 9 ---	1-9
A	US 5 358 627 A (MEARS DAVID E ET AL) 25 October 1994 (1994-10-25) ---	
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2001

Date of mailing of the international search report

20/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michiels, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01221

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 10578 A (FINA RESEARCH ;GROOTJANS JACQUES FRANCOIS JEA (BE); AKZO NOBEL NV) 20 April 1995 (1995-04-20) the whole document ----	1-9
A	EP 0 590 672 A (MITSUBISHI OIL CO) 6 April 1994 (1994-04-06) page 3; line 27 -page 4, line 31 ----	1-9
P,A	FR 2 785 616 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 12 May 2000 (2000-05-12) the whole document -----	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01221

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9802503 A	22-01-1998	AU 724363 B	21-09-2000
		AU 3664997 A	09-02-1998
		BR 9710326 A	17-08-1999
		CZ 9900096 A	14-04-1999
		EP 0912660 A	06-05-1999
		HU 0004280 A	28-04-2001
		JP 2000515185 T	14-11-2000
		PL 331037 A	21-06-1999
		TR 9900097 T	22-03-1999
US 5468368 A	21-11-1995	AU 696408 B	10-09-1998
		AU 7110194 A	17-01-1995
		CA 2165656 A	05-01-1995
		DE 69423213 D	06-04-2000
		DE 69423213 T	09-11-2000
		EP 0705321 A	10-04-1996
		ES 2142948 T	01-05-2000
		JP 8511828 T	10-12-1996
		SG 42998 A	17-10-1997
		WO 9500604 A	05-01-1995
US 4347121 A	31-08-1982	NONE	
US 5358627 A	25-10-1994	NONE	
WO 9510578 A	20-04-1995	SG 48893 A	18-05-1998
		AT 155519 T	15-08-1997
		AU 683938 B	27-11-1997
		AU 7812594 A	04-05-1995
		BR 9407765 A	18-03-1997
		CA 2173599 A	20-04-1995
		CN 1132522 A,B	02-10-1996
		CZ 9600991 A	11-09-1996
		DE 69404320 D	21-08-1997
		DE 69404320 T	29-01-1998
		EP 0722478 A	24-07-1996
		ES 2105762 T	16-10-1997
		FI 961532 A	04-04-1996
		HU 75022 A,B	28-03-1997
		JP 9503541 T	08-04-1997
		KR 199849 B	15-06-1999
		NO 961379 A	03-04-1996
		PL 313868 A	22-07-1996
		RU 2128681 C	10-04-1999
		US 5935414 A	10-08-1999
EP 0590672 A	06-04-1994	JP 3065816 B	17-07-2000
		JP 6116571 A	26-04-1994
		AU 666973 B	29-02-1996
		AU 4877493 A	14-04-1994
		CA 2107375 A	03-04-1994
		SG 46339 A	20-02-1998
		US 5462650 A	31-10-1995
FR 2785616 A	12-05-2000	FR 2785617 A	12-05-2000
		WO 0027950 A	18-05-2000

## PCT/FR 01/01221

CIB 7 C10G65/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

### C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98 02503 A (CHEVRON USA INC) 22 janvier 1998 (1998-01-22) page 15, ligne 9; revendications 1-39 page 23, ligne 19 -page 24, ligne 10 page 26, ligne 5 - ligne 8 ---	1-9
A	US 5 468 368 A (BAKER JR CHARLES L ET AL) 21 novembre 1995 (1995-11-21) le document en entier ---	1-9
A	US 4 347 121 A (MAYER JEROME F ET AL) 31 août 1982 (1982-08-31) colonne 3, ligne 9 -colonne 5, ligne 61; exemple 9 ---	1-9
A	US 5 358 627 A (MEARS DAVID E ET AL) 25 octobre 1994 (1994-10-25) ---	
	--- -/--	

**X** Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

**Y** Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

• Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinente, mais cité pour comprendre la principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/07/2001

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Michiels, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/01221

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 10578 A (FINA RESEARCH ; GROOTJANS JACQUES FRANCOIS JEA (BE); AKZO NOBEL NV) 20 avril 1995 (1995-04-20) le document en entier ----	1-9
A	EP 0 590 672 A (MITSUBISHI OIL CO) 6 avril 1994 (1994-04-06) page 3, ligne 27 -page 4, ligne 31 ----	1-9
P,A	FR 2 785 616 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 12 mai 2000 (2000-05-12) le document en entier -----	1-9



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/01221

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9802503 A	22-01-1998	AU 724363 B AU 3664997 A BR 9710326 A CZ 9900096 A EP 0912660 A HU 0004280 A JP 2000515185 T PL 331037 A TR 9900097 T	21-09-2000 09-02-1998 17-08-1999 14-04-1999 06-05-1999 28-04-2001 14-11-2000 21-06-1999 22-03-1999
US 5468368 A	21-11-1995	AU 696408 B AU 7110194 A CA 2165656 A DE 69423213 D DE 69423213 T EP 0705321 A ES 2142948 T JP 8511828 T SG 42998 A WO 9500604 A	10-09-1998 17-01-1995 05-01-1995 06-04-2000 09-11-2000 10-04-1996 01-05-2000 10-12-1996 17-10-1997 05-01-1995
US 4347121 A	31-08-1982	AUCUN	
US 5358627 A	25-10-1994	AUCUN	
WO 9510578 A	20-04-1995	SG 48893 A AT 155519 T AU 683938 B AU 7812594 A BR 9407765 A CA 2173599 A CN 1132522 A,B CZ 9600991 A DE 69404320 D DE 69404320 T EP 0722478 A ES 2105762 T FI 961532 A HU 75022 A,B JP 9503541 T KR 199849 B NO 961379 A PL 313868 A RU 2128681 C US 5935414 A	18-05-1998 15-08-1997 27-11-1997 04-05-1995 18-03-1997 20-04-1995 02-10-1996 11-09-1996 21-08-1997 29-01-1998 24-07-1996 16-10-1997 04-04-1996 28-03-1997 08-04-1997 15-06-1999 03-04-1996 22-07-1996 10-04-1999 10-08-1999
EP 0590672 A	06-04-1994	JP 3065816 B JP 6116571 A AU 666973 B AU 4877493 A CA 2107375 A SG 46339 A US 5462650 A	17-07-2000 26-04-1994 29-02-1996 14-04-1994 03-04-1994 20-02-1998 31-10-1995
FR 2785616 A	12-05-2000	FR 2785617 A WO 0027950 A	12-05-2000 18-05-2000